

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-036254

(43)Date of publication of application : 28.02.1984

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/04

G03G 5/09

(21)Application number : 57-146538

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1982

(72)Inventor : NAKARAI TOYOAKI  
OIZUMI ISAO  
YASUI MASAOKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoreceptor usable for semiconductor laser beams and having absorption of near IR region light, by forming a charge generating layer made of an org. thin film composed of a phthalocyanine compd. contg. a metal of group IV and a specified shifting agent, and a charge transfer layer on the charge generating layer.

CONSTITUTION: The thin org. film of a phthalocyanine compd. contg. a metal of group IV, such as Ti, Sn, and/or Pb, e.g. titanium phthalocyanine is formed on a conductive substrate by a vacuum vapor-deposition method or the like. The charge generating layer is obtained by bringing said phthalocyanine compd. into contact with a crown ether compd. by immersing this substrate into a soln. of at least one kind of crown ethers as a shifting agent, such as 12-crown-4, or the like method. On the charge generating layer a charge transfer layer composed of a charge transfer agent, such as carbazole, and a binder, such as PVC is formed to obtain the intended laminate type electrophotographic receptor.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—36254

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 5/06

5/04

5/09

識別記号

1 0 3

1 1 2

庁内整理番号

7124—2H

7124—2H

7447—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984) 2 月28日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 電子写真感光体及びその製造方法

大阪市此花区春日出中3丁目1  
番98号住友化学工業株式会社内

⑯ 特 願 昭57—146538

⑰ 出 願 昭57(1982) 8 月23日

⑱ 発 明 者 半井豊明

高槻市塚原2丁目40番地住友化  
学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大泉勇夫

⑳ 発 明 者 安井誠明

高槻市塚原2丁目40番地住友化  
学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 導電性基板上に、第IV族金属を含有するフ  
タロシアニン化合物並びに1種又は2種以上  
のクラウンエーテル化合物のシフト化剤とから  
成る有機薄膜で構成された電荷発生層を形成  
し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成  
る電荷移動層を形成して成ることを特徴とする  
積層型電子写真感光体

2) 導電性基板上に散けた第IV族金属を含有す  
るフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を  
溶媒中に溶した1種又は2種以上のクラウン  
エーテル化合物のシフト化剤と接触させ電荷  
発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合  
剤とから成る電荷移動層を形成する積層型電  
子写真感光体の製造方法

3) 第IV族金属がTi, Snおよび/またはPbで  
あることを特徴とする特許請求の範囲第1項

の積層型電子写真感光体

3. 発明の詳細な説明

本発明は近赤外域に吸収を持つ半導体レーザ  
ー用感光体に関するものである。

近年半導体レーザーの発展は目ざましく、小  
型で安定したレーザー発振器が安価に入手出来  
るようになってきており、電子写真用光源とし  
て用いられ始めている。

しかし、このような装置に用いられる場合光  
源として用いられる半導体レーザー光の波長は  
比較的長波長のものに限定されている。短波長  
光を発振出来る半導体レーザーを電子写真用光  
源として用いるのは、寿命、出力等を考慮すれ  
ば問題があるからである。

従って、従来用いられて来た比較的短波長側  
に吸収を持つ感光体を半導体レーザー用に用い  
るのは不適当であり、近赤外域に吸収を持つ感  
光体が必要となって来ている。

電子写真感光体としては、無機化合物として  
はSe, Te, CdS及びZnOが知られており、有機

化合物としてはポリビニルカルバゾール等が知られている。これらの無機化合物、有機化合物とも長波長側の感度が不十分な為上記の近赤外域に中心波長を有する半導体レーザー光用に用いるには問題がある。また無機化合物では強い毒性も欠点となっている。

半導体レーザー技術が進歩するにつれ、上記の欠点を克服する近赤外域の光に対し高感度であり、毒性が無く且つ耐久性のある感光体の出現が待ち望まれていた。

本発明は前記現状に鑑みてなされたもので、その目的は近赤外領域の光に対し高感度であり毒性が無く、且つ耐久性のある新規な電子写真感光体とその製造方法とを提供することにある。

そこで本発明者らは鋭意努力した結果、このような電子写真感光体の開発に成功し、本発明に至ったのである。

即ち、本発明は導電性基板上に第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物並びにノ種又はノ種以上のクラウンエーテル化合物のシフト化

フタロシアニン ( $\text{SnC}_4\text{Po}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルスズ・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{SnC}_4\text{PoCl}_2$ )、スズ・フタロシアニンジクロライド ( $\text{SnPoCl}_2$ )、ナマリ・フタロシアニン ( $\text{PbC}_4\text{Po}$ )、モノクロルナマリ・フタロシアニン ( $\text{PbC}_4\text{Po}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルナマリ・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{PbC}_4\text{PoCl}_2$ ) 等のことであり、場合によってはベンゼン環の一部が二つ以上クロル化されていてもよい。これらのフタロシアニン化合物は、一般的には次のフタロジニトリル法及びワイラー法 (Wyller 法) により容易に得ることが出来る。即ち、フタロジニトリル法はフタロジニトリルと金属塩化物とを加熱融解又は有機溶媒存在下で加熱する方法であり、ワイラー法は無水フタル酸を尿素及び金属塩化物と加熱融解又は有機溶媒存在下で加熱し、フタロシアニン化合物を得る方法である。

本発明に於いて使用されるシフト化剤とは、第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物と

剤とから成る有機薄膜で構成された電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成してなることを特徴とする積層型電子写真感光体に関するものであり、更にその製法即ち導電性基板上に設けた第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を溶媒中に溶したノ種又はノ種以上のクラウンエーテル化合物のシフト化剤と接触させて電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成する積層型電子写真感光体の製造方法に関する。

以下本発明について詳述する。

本発明の第Ⅳ族金属とは  $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$  およびノまたは  $\text{Pb}$  であり、これを含有するフタロシアニン化合物とは、チタニウム・フタロシアニン ( $\text{TiPo}$ )、モノクロルチタニウム・フタロシアニン ( $\text{TiC}_4\text{Po}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルチタニウム・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{TiC}_4\text{PoCl}_2$ )、チタニウム・フタロシアニンジクロライド ( $\text{TiPoCl}_2$ )、スズフタロシアニン ( $\text{SnPo}$ )、モノクロルスズ・

接触することにより、その吸収波長を長波長側へシフトさせる化合物のことである。

このシフト化剤は特定のクラウンエーテル化合物のうちノ種又はノ種以上が組合されて使用される。

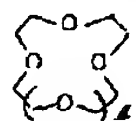
クラウンエーテル化合物とは、クラウンエーテル環を持つ化合物のことである。即ちエチレンオキシドの環状多量体、又はその酸素が窒素又は硫黄と置換されたクラウンエーテル環を持つ化合物のことである。

クラウンエーテルの化学はデュポン社のペダーセン (Pedersen) によるジベンゾーノエークラウンーの発見に端を発し、僅かノ年余りの間に有機化学の最も興味ある分野に成長し、体系化が進められている。現在クラウンエーテルの典型的な化合物と考えられているノエークラウンーは、エチレンオキシドの環状多量体である。このものの酸素原子は内側に配列していて、その中央 (又はその上下) に金属イオン又は有機イオンを静電相互作用により取り込むと

同時に外向きのノミ個のメチレンのために、ほとんど有機溶媒に可溶となりかくして無機・有機塩を容易に見つ多量に無極性・弱極性有機溶媒に溶解することができ、特異な挙動を示すわけである。

本発明に使用されるクラウンエーテル化合物とは、エチレンオキシドの環状多量体、ベンゾクラウンエーテル化合物、ジベンゾクラウンエーテル化合物、シクロヘキシルクラウンエーテル化合物、ジシクロヘキシルクラウンエーテル化合物、チアクラウンエーテル化合物、ジアザクラウンエーテル化合物等が挙げられる。

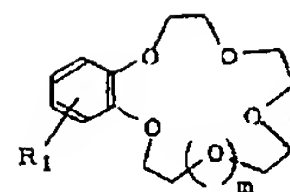
エチレンオキシド多量体とは下記的一般式(1)で表わされる化合物のことである。



(1)

(ここに  $x$  は 1 ~ 6 の整数である。)

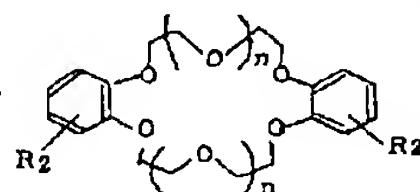
ベンゾクラウンエーテル化合物とは下記的一般式(2)で表わされる化合物のことである。



(2)

(ここに  $m$  は 1 ~ 5 の整数であるものとし、 $R_1$  は  $C_{m_1}H_{m_2}$  の炭化水素とする。但し、 $m_1$  は 0 ~ 3 の整数、 $m_2$  は 0 ~ 7 の整数である。)

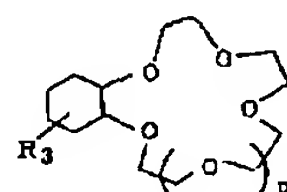
ジベンゾクラウンエーテル化合物とは下記一般式(3)で表わされる化合物である。



(3)

(ここに  $n$  は 1 ~ 2 の整数であり、 $R_2$  は  $C_{n_1}H_{n_2}$  の炭化水素とする。但し、 $n_1$  は 0 ~ 3 の整数、 $n_2$  は 0 ~ 7 の整数である。)

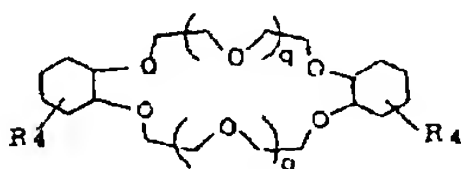
シクロヘキシルクラウンエーテル化合物とは下記一般式(4)で表わされる化合物である。



(4)

(ここに  $p$  は 1 ~ 5 の整数であり、 $R_3$  は  $C_{p_1}H_{p_2}$  の炭化水素とする。但し、 $p_1$  は 0 ~ 3 の整数、 $p_2$  は 0 ~ 7 の整数である。)

ジシクロヘキシルクラウンエーテル化合物とは、下記一般式(5)で表わされる化合物である。



(5)

(ここに  $q$  は 1 ~ 2 の整数であり、 $R_4$  は  $C_{q_1}H_{q_2}$  の炭化水素とする。但し、 $q_1$  は 0 ~ 3 の整数、 $q_2$  は 0 ~ 7 の整数である。)

チアクラウンエーテル化合物とは、一般式(1)~(5)の化合物の酸素原子が 1 個又は 2 個硫黄原子で置換されたものである。例えば一般式(1)で表わされる 15-クラウン-5 の酸素原子 2 個が硫黄原子で置換されたジチア-15-クラウンがその例として挙げられる。

ジアザクラウンエーテル化合物とは、一般式(1)~(5)の化合物の酸素原子 2 個が窒素原子 2 個で置換され且つ、その窒素原子が一般式

$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$  で結合された化合物である。

但し、 $k$  は 1 ~ 3 の整数であるものとする。例えば一般式(1)で表わされる 18-クラウン-6 の酸素原子 2 個が窒素原子 2 個で置換され且つエチレンオキシド結合で両窒素原子が結ばれたジアザ-18-クラウンが、その例として挙げられる。

本発明でシフト化剤として使用される前記クラウンエーテル化合物の具体例としては、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8、27-クラウン-9、ベンゾ-15-クラウン-5、4-メチルベンゾ-15-クラウン-5、4-エチルベンゾ-15-クラウン-5、4-プロピルベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、4-メチルベンゾ-18-クラウン-6、ベンゾ-21-クラウン-7、4-メチルベンゾ-21-クラウン-7、ベンゾ-24-クラウン-8、4-メチルベンゾ-24-クラウン-8、ベンゾ

ーメチルクロウン-9、4-メチルベンゾ-27  
 ークロウン-9、ジベンゾ-18-クロウン-  
 6、4、4'-ジメチルジベンゾ-18-クロウ  
 ン-6、ジベンゾ-24-クロウン-8、4、  
 4'-ジメチルジベンゾ-24-クロウン-8、  
 シクロヘキシル-15-クロウン-5、4-メ  
 チルシクロヘキシル-15-クロウン-5、4-  
 エチルシクロヘキシル-15-クロウン-5、  
 4-プロピルシクロヘキシル-15-クロウン  
 -5、シクロヘキシル-18-クロウン-6、  
 4-メチルシクロヘキシル-18-クロウン-  
 6、シクロヘキシル-21-クロウン-7、4-  
 メチルシクロヘキシル-21-クロウン-7、  
 シクロヘキシル-24-クロウン-8、4-メ  
 チルシクロヘキシル-24-クロウン-8、シ  
 クロヘキシル-27-クロウン-9、4-メチ  
 ルシクロヘキシル-27-クロウン-9、ジシ  
 クロヘキシル-18-クロウン-6、4、4'-  
 ジメチルジシクロヘキシル-18-クロウン-  
 6、ジシクロヘキシル-24-クロウン-8、

4、4'-ジメチルジシクロヘキシル-24-ク  
 ラウン-8、ジチアーノ-5-クロウン、ジチア  
 ーノ-8-クロウン、ジチアーノ-11-クロウン、  
 ジチアーノ-14-クロウン、ジチアーノ-17-ク  
 ラウン、チアーノ-5-クロウン、チアーノ-8-ク  
 ラウン、ベンゾジチアーノ-8-クロウン、ベン  
 ゾジチアーノ-11-クロウン、ジベンゾジチアー  
 ノ-8-クロウン、シクロヘキシルジチアーノ-8  
 -クロウン、シクロヘキシルジチアーノ-11-ク  
 ラウン、ジシクロヘキシルジチアーノ-8-ク  
 ラウン、ジアザ-5-クロウン、ジアザ-8-  
 クラウン、ジアザ-11-クロウン、ジアザ  
 -14-クロウン、ベンゾジアザ-8-ク  
 ラウン等が挙げられる。

本発明の積層型感光体は、導電性基板、第Ⅳ  
 族金属を含有するフタロシアニン化合物とシフ  
 ト化剤とを接触させて形成した有機薄膜からな  
 る電荷発生層、更に電荷移動剤と結合剤とを溶  
 剤に溶かして得た塗布液を塗布してなる電荷移  
 動層とから構成される。シフト化剤を用いて電

荷発生層を形成した後電荷移動層を形成する方  
 法の他、例えば第Ⅳ族金属を含有するフタロシ  
 アニン化合物を導電性基板上に真空蒸着した後  
 その上に電荷移動剤、結合剤及びシフト化剤を  
 溶剤に溶して得た塗布液を塗布して、近赤外線  
 に吸収ピークを有する電荷発生層の形成と電荷  
 移動層の形成とを同時に行うことも出来本発明  
 の範囲に含まれる。

本発明の第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニ  
 ン化合物の有機薄膜は、真空蒸着法を用いても  
 良いし、スピンコート法を用いても良い。前者  
 の場合、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$  トル (Torr) の高真空下  
 でフタロシアニン化合物を  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  に加熱  
 することにより得られ、後者の場合、フタロシ  
 アニン化合物をピリジン、ジメチルホルムアミ  
 ド等の溶剤に溶して得た塗布液を用いて回転数  
 $3,000 \sim 7,000$  rpm でスピンコーティングして得  
 られる。

両コーティング法には一長一短があり簡便さ  
 の点からは後者が優れているが、得られた薄膜

の吸光度の点からは前者が優れ、容易に大きな  
 吸光度を持つ薄膜が得られる。

本発明において、第Ⅳ族金属を含有するフタ  
 ロシアニン化合物の有機薄膜とシフト化剤とを  
 接触させる方法には次の方法がある。その一つ  
 の方法はシフト化剤をその可溶性溶剤に均一溶  
 解させ、その溶剤に導電性基板上に設けた前記  
 有機薄膜を浸漬 (ディッピング) する方法であ  
 る。他の方法にはこの溶剤を有機薄膜上に均一  
 にスプレーする方法及びシフト化剤を真空蒸着  
 することにより接触させる方法がある。尚、シ  
 フト化剤のこの溶液中の濃度は  $0.1 \sim 30$  wt%、  
 好ましくは  $1.0 \sim 10.0$  wt% である。

本発明の電荷発生層に用いる電子写真用感光  
 体の構成については前述の通りであるが、電荷  
 移動層としては電荷発生層に生成した電荷を積  
 層型電子写真用感光体表面迄移動させ得るもの  
 が好ましく、近赤外域に吸収を持つ半導体レー  
 ザー光を十分透過するものが良い。電荷移動層  
 を電荷発生層上に形成するには、スピンコータ

一、ドクターブレード等により塗布する方法がある。即ち電荷移動剤とその結合剤とを両者の溶剤中に溶して得た塗布液を塗布する方法である。

電荷移動層に用いる電荷移動剤としては、ホール伝導性のものなら良く例えば、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、3-(N-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-N-エチルカルバゾール、トリフェニルメタン、フルオレン、1,3-ベンゾフルオレン、2,3-ベンゾフルオレン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、9-(ジメチルアミノ)スチルベンピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(2-ピリジル)-3-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、3,3'-ビス(1,5-ジフェニル-2-ピラゾリン)、3,3'-ビス(1,4,5-トリフェニル-2-ピラゾリン)、3,3'-ビス(1,5-ジフェニル-4,5-ジメチ

ル-2-ピラゾリン)等が例示される。

電荷移動層に用いる結合剤としては、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、メチルペンテンポリマー、ポリサルフォン、ポリエーテルサルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等がある。

以上本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

チタニウム・フタロシアニン(TiPa)を $3 \times 10^{-5}$ トル(Torr)の真空下で約400~500℃に加熱し、水晶振動式膜厚計(日本真空技術製)でモニタリングしながらガラス基板上に140nm真空蒸着した。

UV-VIS スペクトロメーター(島津UV210A)を用いて吸収曲線を測定すると、最大吸収波

長は720nmであったが、該基板を15-クラウン-5を2wt%均一溶解させたトリクロルエチレン溶液中に浸漬(ディッピング)し、100℃で0.5H乾燥したところ、最大吸収波長は第1図の如く、835nmにシフトしていた。

上記の方法と同様にして、チタニウム・フタロシアニンをアルミニウム蒸着基板上に110nm真空蒸着した。これを15-クラウン-5を2wt%均一溶解させたトリクロレン溶液に浸漬し、100℃で0.5H乾燥し電荷発生層を形成した。

1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン5gとポリカーボネート5gとをテトラヒドロフラン90gに溶解して得られた塗布液を用いて、上記基板の電荷発生層上にスピンコーティングし、90℃で5分間乾燥し電荷移動層を8μmの厚みに形成した。

静電気帯電試験装置(川口電機製)を用い、前記積層型感光体を4KVのコロナ放電で負

に帯電させた。その後、500W Xeランプ(ワコム製)を外部光源としモノクロメーター(ジ・パン・イボン製)で単色光にして外部光入力部より照射することにより、該感光体表面電位の光減衰を測定した。

その結果、近赤外域の830nmの単色光を用いた場合、半減露光量(電位残留率が1になる時間と光強度の積)は1.6μJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例1

銅フタロシアニン(β型)を $5 \times 10^{-6}$ トル(Torr)でアルミニウム蒸着基板上に真空蒸着して、実施例1のチタニウム・フタロシアニンと同様の試料を製作し同一条件で表面電位の光減衰を測定したところ、830nmの単色光に対する半減露光量は0.5mJ/cm<sup>2</sup>以上であり、前記のチタニウム・フタロシアニンに比べ大幅に感度が悪かった。

銅フタロシアニンをガラス基板上に真空蒸着して吸収曲線を測定したところ、第2図の如く690nmに吸収ピークが見られたが、830nm



に於ける吸光度は低かった。

#### 実施例 2

ガラス基板上に電極間隔  $300\mu\text{m}$  の金電極を真空蒸着により形成し、この電極上に実施例 1 と同様に水晶振動式膜厚計でモニタリングしながら、チタニウム・フタロシアニンを  $110\text{nm}$  真空蒸着した。15-クラウソー5を2wt%均一溶解させたトリクロルエチレンに短時間浸漬（ディッピング）し、100℃、0.5日乾燥することにより表面電流型セルを形成した。

上記電極間に3Vの電圧を印加し、500W Xe ランプ（ワコム製）を光源としモノクロメーター（ジ・パン・イボン製）により  $830\text{nm}$  の単色光を照射して光電流を測定したところ、 $3.1 \times 10^{-11}\text{A}$  であった。

#### 比較例 2

ガラス基板上に電極間隔  $300\mu\text{m}$  の金電極を真空蒸着で形成し、その上に実施例 1 と同様な方法で銅フタロシアニン（ $\beta$ 型）を  $110\text{nm}$  真空蒸着して表面電流型セルを形成した。前

記の方法で光電流を測定したところ、 $3 \times 10^{-13}\text{A}$  であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に於ける実施例1のチタニウム・フタロシアニン真空蒸着膜及びシフト化剤処理後の同真空蒸着膜の吸光度（0～2 Abs.）と波長との関係を示すものである。

第2図は比較例1の銅フタロシアニン真空蒸着膜の吸光度（0～2 Abs.）と波長との関係を示すものである。

